

122. G. N. Patel, Y. P. Khanna, J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2209 (1980).
123. D. Bloor et al., "Molecular metals", N. Y. 243 (1979).
124. D. Bloor et al., Ibid., № 4, 249 (1979).
125. A. F. Garito et al., Ibid., 4, 255 (1979).
126. A. S. Siddiqui, E. G. Wilson, J. Phys., C12, 4237 (1979).
127. D. Bloor et al., J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 779 (1980).
128. K. Balasubramanian, D. R. Silbey, Chem. Phys. Lett., 70, 374 (1980).
129. C. Bubeck et al., Chem. Phys., 48, 269 (1980).
130. J. H. Krieger, Chem. Eng., 4, 24 (1980).
131. H. Gross et al., Chem. Phys., 45, 15 (1980).
132. K. Luchner, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 880 (1980).
133. D. Bloor, C. L. Hubble, Chem. Phys. Lett., 56, 89 (1978).
134. K. J. Donovan, E. G. Wilson, J. Phys., C12, 4857 (1979).
135. J. D. Ando et al., Makromol. Chem., 181, 453 (1980).
136. D. Bloor, R. J. Kennedy, Chem. Phys., 47, 1 (1980).
137. R. J. Kennedy et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., 1, 357 (1980).
138. B. Tleke, D. Bloor, Makromol. Chem., 182, 133 (1981).
139. D. Bloor, A. C. S. Symposia, 1981, № 162, 81 (in press).
140. R. H. Baughmann, R. R. Chance, J. Chem. Phys., 73, 4113 (1980).
141. R. R. Chance et al., Phys. Rev., B22, 3540 (1978).
142. A. S. Siddiqui, J. Phys., C13, L 1079 (1980).
143. К. Хугал, Караку то Кора, 33, 349 (1980).
144. H. R. Philippot, J. D. Swalen, J. Chem. Phys., 69, 2912 (1978).
145. I. Engelu, M. Helssner, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2227 (1980).
146. L. Sebastiao, G. Welser, Phys. Rev. Lett., 46, 1156 (1981).
147. W. Spannring, H. Bassler, Chem. Phys. Lett., 84, 54 (1981).
148. G. N. Patel et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 19, 511 (1981).
149. Структурные исследования макромолекул спектроскопич. методом, «Химия», М., 1980, стр. 85
150. «Химия полисопряженных систем», Изд. «Химия», М., 1972.
151. G. N. Patel, Radiat. Phys. Chem., 14, 729 (1979).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 370—373 (1983 г.)

УДК 547.586+547.223

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XXII. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНИЛБРОМ- И ФЕНИЛДИБРОМУКСУСНЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ β,β -ДИ- И α,β,β -ТРИБРОМСТИРОЛОВ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и А. О. ГУКАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1981

Показано, что окисление β,β -дибром- и α,β,β -трибромстиролов уксусноокислым раствором надуксусной кислоты в отличие от алифатических аналогов протекает очень медленно и приводит к образованию фенилбром- и фенилдибромуксусных кислот с выходами 75 и 58%, соответственно. При этом продуктов присоединения брома по двойной связи исходного олефина не образуется.

Библ. ссылок 16.

Окисление ди-, три- и перхлор-[1], а также смешанных бромхлор-виниловых соединений [2] надкислотами, сопровождающееся перегруппировкой с образованием α -хлор-, α,α -дихлор- и α -бромкарбоновых

кислот, достаточно хорошо изучено с химической и синтетической точки зрения. Данные об аналогичной перегруппировке бромвиниловых соединений весьма скудны.

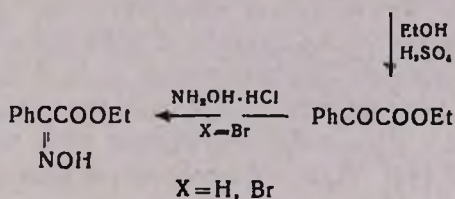
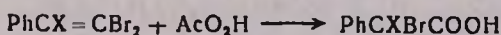
Ранее нами было показано, что окисление трибромэтилена надуксусной кислотой является сложным процессом, состоящим из ряда последовательных стадий, и что образующийся продукт перегруппировки—дибромуксусная кислота в условиях реакции подвергается изменению еще до полного окисления трибромэтилена [3].

В данной работе с целью выяснения влияния арильных заместителей изучено окисление β,β -ди- и α,β,β -трибромстиролов надуксусной кислотой (НУК). β,β -Дибромстирол получен из α -ацетокси- β,β,β -трибромэтилбензола по [4], а α,β,β -трибромстирол — по [5].

Окисление этих соединений проведено с большим избытком НУК различной концентрации (12—38%), в интервале 20—50°. Установлено, что в отличие от алифатических аналогов [3, 6, 7] оно протекает очень медленно. При этом из продуктов окисления выделены в основном фенилбром- и фенилдибромуксусные кислоты с выходами 75 и 58%, соответственно. Продуктов присоединения брома по двойной связи исходного олефина, являющихся основными побочными продуктами реакции в случае алифатических аналогов, не обнаружено. Не получено также продуктов реакции карбениевого происхождения.

Таким образом, введение фенильной группы при двойной связи резко понижает реакционную способность бромолефина по отношению к НУК.

Строение полученных соединений подтверждено химическими превращениями и сопоставлением физико-химических констант с литературными данными. Нагреванием фенилдибромуксусной кислоты со спиртовым раствором в присутствии серной кислоты получен этиловый эфир фенилглюксалево́й кислоты, а из него—соответствующий оксим.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проведены на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности, колонка 200×0,4 см (сталь), наполнитель целит-545, пропитанный силиконовым Е-301 5%, термостатирование 200°, скорость газа-носителя (He) 70 мл/мин. α,β,β -Трибромстирол получен по [5]. Чистота по ГЖХ 98,5%.

Надуксусная кислота. К раствору 2,2 моля 30% пергидроля и 4,1 моля уксусной кислоты при охлаждении водой добавляют 1,87 моля конц. серной кислоты. После окончания экзотермической реакции

(1 ч) перегоняют и собирают фракцию с т. кип. $34^{\circ}/17$ мм. Получают 320 мл 39% НУК. Концентрацию НУК определяют по [8].

β,β -Дибромстирол. Получен в смеси с β -бромстиролом деацетоксибромированием цинковой пылью в спиртовой среде [4] α -ацетокси- β,β,β -трибромэтилбензола (приготовленного из трибромметилфенилкарбинола и уксусного ангидрида с выходом 97%, т. пл. 139° [9]). Выход β,β -дибромстирола 55%, т. кип. $137^{\circ}/18$ мм, n_D^{20} 1,6231, d_4^{20} 1,8010 [10]. Чистота по ГЖХ 97,5%. Выход β -бромстирола 35%, т. кип. $107^{\circ}/20$ мм, n_D^{20} 1,6035, d_4^{20} 1,4305 [11]. Чистота 98,5% (ГЖХ).

Окисление β,β -дибромстирола НУК. Фенилбромуксусная кислота. Негомогенную смесь 17 г β,β -дибромстирола, 500 мл 18% НУК перемешивают 140 ч при 40° . Отгоняют уксусную кислоту в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяют в воде, нерастворяющийся дибромстирол (2 г) отделяют, водный слой испаряют, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают 10,5 г (75%) фенилбромуксусной кислоты с т. пл. 84° [12]. Этиловый эфир, т. кип. $140-141^{\circ}/8$ мм, n_D^{20} 1,5405, d_4^{20} 1,4180 [13].

Фенилдибромуксусная кислота. К 15 г α,β,β -трибромстирола при перемешивании прибавляют 430 мл 36% НУК и 200 мл уксусного ангидрида (для гомогенизации реакционной смеси). Температура при этом повышается до 30° и наблюдается слабое выделение брома. Перемешивают при 40° , время от времени определяя концентрацию НУК (йодометрически). Реакцию считают законченной, если концентрация НУК не меняется (~ 200 ч). Отгоняют уксусную кислоту и непрореагировавшую НУК в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяют в горячей воде, отделяют непрореагировавший α,β,β -трибромстирол (3 г, n_D^{20} 1,6420). Последующим испарением воды и перекристаллизацией из петр. эфира получают 7,5 г (58%) фенилдибромуксусной кислоты, т. пл. $102-103^{\circ}$ (CCl₄-петр. эфир). Найдено %: С 32,84; Н 2,31; Вг 54,72. С₈H₆Br₂O₂. Вычислено %: С 32,60; Н 2,04; Вг 54,40.

Этиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты. Смесь 5 г фенилдибромуксусной кислоты, 15 мл этанола и 1 мл серной кислоты кипятят 3 ч. После нейтрализации 10% раствором соды отделяют органический слой, сушат сульфатом магния и перегоняют этиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты. Выход 2,3 г (76%), т. кип. $119-120^{\circ}/5$ мм, n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,1245 [14]. Дает отрицательную реакцию Бейлштейна на галоген.

Оксим этилового эфира фенилглиоксалевой кислоты. Получен по [15] из 1 г этилового эфира фенилглиоксалевой кислоты, 1 г солянокислого гидроксиламина, 5 мл пиридина и 5 мл абс. спирта с выходом 1 г (92%), т. пл. $113-114^{\circ}$ (вода) [16], $119-120^{\circ}$ (спирт-вода) [15].

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XXII. ՖԵՆԻԼԲՐՈՄ- ԵՎ ՖԵՆԻԼԴԻԲՐՈՄՔԱՑԱԽԱՔՔՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
Յ.Յ- ԴԻ- ԵՎ α,β,β -ՏՐԻԲՐՈՄՍՏԻՐՈԼԵՆԵՐԻ ՊԵՐՔԱՑԱԽԱՔՔՎՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՍՐ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է β,β -դի- և α,β,β -տրիբրոմստիրոլների օքսիդացումը պերքացախաթթվով: Ցույց է տրված, որ ալիֆատիկ անալոգների համեմատությամբ սրանց օքսիդացումն ընթանում է դժվարությամբ, բայց սելեկտիվ և կրկնակի կապին բրոմի միացման արգասիքներ չեն ստացվում: Նպատույզային ֆենիլբրոմ- և ֆենիլդիբրոմքացախաթթուները ստացվում են համապատասխանաբար 75 և 58% ելքերով:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XXII. SYNTHESIS OF PHENYLBROMO AND PHENYLDIBROMO ACETIC ACID BY THE OXIDATION OF β,β -DI- AND α,β,β -TRIBROMOSTYRENES WITH PERACETIC ACID

G. M. SHAKHNAZARIAN and A. O. CUKASSIAN

The oxidation reaction of β,β -dibromo and α,β,β -tribromostyrenes with peracetic acid has been investigated. It has been shown that these compounds undergo oxidation with difficulty, as compared to the aliphatic analogs, but neither selective and nor bromination addition products to the double bond are produced. The desired phenylbromo and phenyldibromoacetic acids are obtained in yields of 75 and 58 per cent, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 111 (1974).
2. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, ЖОрХ, 14, 926 (1978).
3. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 177 (1974).
4. А. Е. Фаворский, Избр. тр. Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 202.
5. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 677 (1974).
6. Е. Н. Прилежаева, Н. А. Прилежаев, ЖОХ, 9, 1766 (1939).
7. Г. М. Шахназарян, Докт. дисс., Ереван, 1979.
8. Д. Сверн, Орг. реакции, ИЛ, М., сб. 7, 1956, стр. 488.
9. Bellst., 4, 476.
10. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. 1, 721 (1949).
11. Там же, т. 1, 340 (1949).
12. Bellst., 9, 452.
13. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. 1, 330 (1949).
14. Там же, т. 1, 231 (1949).
15. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950.
16. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, Уч. зап., ЕГУ, 1975, 159.